

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 09 B 69/00

D 06 P 3/24

DT 26 13 425 A 1

11

Offenlegungsschrift

26 13 425

21

Aktenzeichen:

P 26 13 425.8

22

Anmeldetag:

30. 3. 76

43

Offenlegungstag:

13. 10. 77

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Sulfogruppenhaltige Nitroverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

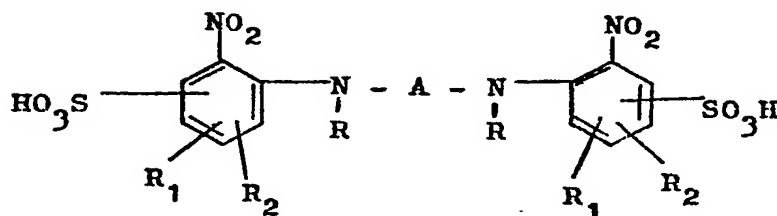
Hähnke, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim;
Papenfuhs, Theodor, Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt

DT 26 13 425 A 1

2613425

Patentansprüche:

1. Verbindungen, die in Form der freien Säure die allgemeine Formel (I)



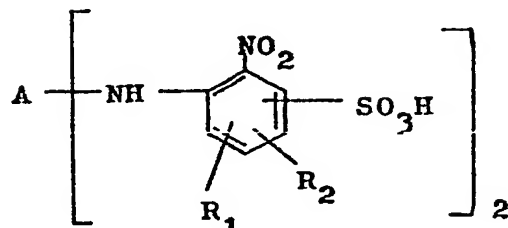
besitzen, in welcher die Substituenten R gleich oder verschieden sind und jeder ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten niederen Alkylrest bedeutet, A einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyldenrest von drei bis zwölf C-Atomen, einen Benzolrest, einen Cycloalkylenrest oder einen Rest der Formel -B-C-B- oder der Formel -D-E-D- darstellt, in welchen die Reste B jeweils gleich oder verschieden sind und jedes B einen Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen und C ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom, einen isocyclischen aliphatischen oder aromatischen oder heterocyclischen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen oder heterocyclischen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Rest oder eine zweiwertige Gruppe, die die für C genannten Einzellemente oder Kombinationen davon und/oder einen niederen Alkylrest enthält, bedeuten sowie die Reste D jeweils gleich oder verschieden sind und jedes D einen Cycloalkylenrest und E eine direkte Bindung, ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom oder einen Alkylrest von 1 bis 8 C-Atomen darstellt und die Substituenten R₁ und R₂ gleich oder verschieden voneinander sind oder die Substituenten R₁ bzw. R₂ unter sich gleich oder verschieden sind und jeder ein Wasserstoffatom, einen ionogenen oder nichtionogenen Substituenten bedeutet oder R₁ und R₂ zusammen einen ankondensierten Benzolkern bilden.

ORIGINAL INSPECTED

709841/0092

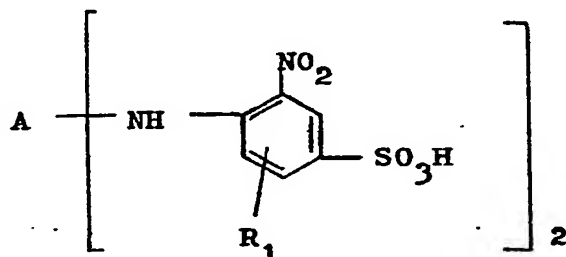
/14

2. Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel



in welcher A einen Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen oder einen Cyclohexylenrest oder für einen Rest der Formel -B-C-B- oder der Formel -D-E-D- steht, in welchen jedes B, gleich oder verschieden, einen Alkylenrest von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, C für ein Sauerstoffatom, eine Iminogruppe, einen Phenylenrest oder Cyclohexylenrest steht oder eine zweiwertige Gruppe bedeutet, die aus zwei, drei, vier oder fünf Elementen aus der Reihe: Sauerstoffatom, Iminogruppe, Phenylenrest, Alkylenrest von 1 bis 3 C-Atomen, und Cyclohexylenrest, besteht, D gleich oder verschieden ist und jedes für einen Cyclohexylen-Rest steht und E eine direkte Bindung, einen Alkylenrest von 1 bis 3 C-Atomen oder ein Sauerstoffatom bedeutet, R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und R_1 ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe, eine Hydroxy-, Phenylazo-, Carbonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Acetylamino-, Nitro- oder Sulfonsäuregruppe bedeutet und R_2 eine Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe oder ein Wasserstoffatom darstellt.

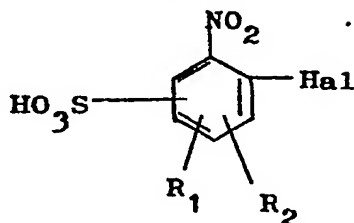
3. Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel



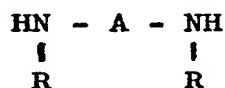
in welcher A und R_1 die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen haben.

709841/0092

4. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten und definierten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man insgesamt 2 Mol einer oder zweier Verbindungen der Formel



in welcher R_1 und R_2 die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und Hal für ein Halogenatom steht, mit 1 Mol eines Diamins der Formel



in welcher A und R die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

5. Verwendung der in Anspruch 1, 2 oder 3 genannten und definierten oder der nach Anspruch 4 hergestellten Verbindungen zum Färben oder Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Polyamid- oder Polyurethanfasern.

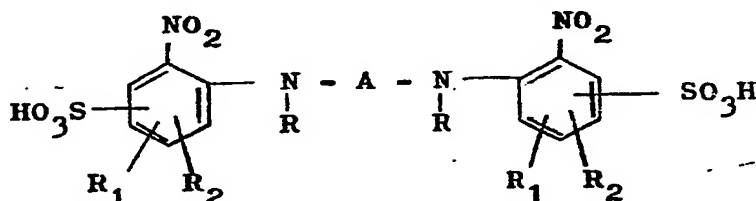
Aktenzeichen:

- HOE 76/F 058

Datum: 29. März 1976

Sulfogruppenhaltige Nitroverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe

Es wurden neue Verbindungen gefunden, die in Form der freien Säure die allgemeine Formel (I)



besitzen, in welcher die Substituenten R gleich oder verschieden sind und jeder ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten niederen Alkylrest bedeutet, A einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder Alkylidenrest von drei bis zwölf, vorzugsweise drei bis acht C-Atomen, einen Cycloalkylenrest, oder ^{einen Benzol-}rest oder einen Rest der Formel -B-C-B- oder der Formel -D-E-D- darstellt, in welchen die Reste B jeweils gleich oder verschieden sind und jedes B einen Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen und C ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom, einen isocyclischen aliphatischen oder aromatischen oder heterocyclischen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Rest oder eine zweiwertige Gruppe, die die für C genannten Einzelelemente oder Kombinationen davon und/oder einen niederen Alkylrest enthält, bedeuten sowie die Reste D jeweils gleich oder verschieden sind und jedes D einen Cycloalkylenrest und E eine direkte Bindung, ein gegebenfalls substituiertes Heteroatom oder einen Alkylrest von 1 bis 8 C-Atomen darstellt und ^{jeder der vier} Substituenten R₁ und R₂, gleich oder verschieden, Wasserstoff, ionogene oder nichtionogene Substituen-

709841/0092

72

ten sind oder R_1 und R_2 zusammen einen ankondensierten Benzolkern bilden, bevorzugt aber die Substituenten \dagger) gleich oder verschieden sind und jedes R_1 für Wasserstoff, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Hydroxy-, Sulfonsäureamid-, Carbonsäureamid-, eine N-Mono- oder N,N-Dialkylsulfonsäureamid- oder -carbonsäureamidgruppe mit Alkylresten von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, eine Phenylazo-, Alkanoylaminogruppe von 1 bis 5 C-Atomen, eine Nitro- oder Sulfonsäuregruppe steht und jeder Substituent R_2 , gleich oder verschieden, für Wasserstoff, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen steht. \dagger) R_1 und/oder R_2 unter sich

Von den obengenannten Verbindungen der Formel (I) sind insbesondere diejenigen von Bedeutung, bei denen die R gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich sind und jedes für Wasserstoff oder einen Alkylrest von 1 bis 3 C-Atomen, der durch eine Cyan-, Hydroxy-, Carbonsäureamid-, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder eine Carbalkoxygruppe von 1 bis 5 C-Atomen substituiert sein kann, A einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest von 3 bis 8 C-Atomen oder Cycloalkylrest von 5 bis 8 C-Atomen oder einen Benzolrest oder einen Rest der Formel -B-C-B- oder der Formel -D-E-D- bedeutet, in welchen jedes B, gleich oder verschieden voneinander, für einen Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen und C für ein Sauerstoffatom, eine Aminogruppe, eine durch Alkyl von 1 bis 5 C-Atomen substituierte Iminogruppe, eine Sulfonyl-, Carbonyl- oder Carbinolgruppe oder ein Schwefelatom oder einen Phenyl- oder Naphthyl- oder Cycloalkylrest von 5 bis 8 C-Atomen oder einen Piperazin-, Piperidin-, Pyridin-, Pyrazol-, Imidazol- oder Pyrazolidinrest steht oder eine zweiwertige Gruppe bedeutet, die zwei, drei, vier oder fünf Elemente aus der Reihe: Sauerstoffatom, Imino-, N-(Alkyl 1-4 C-Atome)-imino-, Phenyl-, Cyclohexyl-, durch 1 bis 3 Methylgruppen substituierter Cyclohexyl- und Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen, enthalten oder daraus bestehen, die Reste B, gleich oder verschieden, jeder einen Cycloalkylrest von 5 bis 8 C-Atomen bedeutet, E für eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom, eine Imino- oder eine durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen substituierte Iminogruppe oder einen Alkylrest von 1 bis 4 C-

Atomen steht und R_1 und R_2 die obengenannten spezifischen Bedeutungen haben.

Bevorzugt von den obenerwähnten neuen Verbindungen sind diejenigen, in denen die Substituenten R_1 gleich oder verschieden sind und jedes R_1 für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4-C-Atomen, eine Hydroxy-, Phenylazo-, Carbonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, eine durch Methyl oder Äthylgruppen mono- oder disubstituierte Carbonsäureamid- oder Sulfonsäureamidgruppe, eine Acetylamino-, Nitro- oder Sulfonsäuregruppe steht und die Substituenten R_2 gleich oder verschieden sind und jedes R_2 Wasserstoff, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

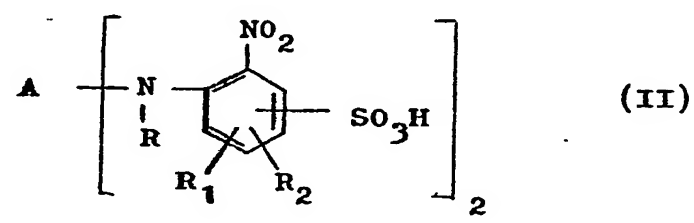
Von den neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung, die einen cycloaliphatischen Rest enthalten, sind diejenigen bevorzugt, in welchen der/die cycloaliphatischen Reste als Formelrest A, B, C oder D einen Cyclohexylenrest bedeuten.

Von den obengenannten neuen Verbindungen sind insbesondere diejenigen hervorzuheben, in denen A für einen Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 6 C-Atomen, oder einen Cyclohexylenrest, bevorzugt Cyclohexylen-(1,4)-Rest, oder für einen Rest der Formel -B-C-B- oder der Formel -D-E-D- steht, in welchen jedes B, gleich oder verschieden, einen Alkylenrest von 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt für einen Rest der Formel $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1, 2, 3, \text{ oder } 4$ bedeutet, C für ein Sauerstoffatom, eine Iminogruppe, einen Phenylenrest oder Cyclohexylenrest steht oder eine zweiwertige Gruppe bedeutet, die aus zwei, drei, vier oder fünf Elementen aus der Reihe: Sauerstoffatom, Iminogruppe, Phenylenrest, Alkylenrest von 1 bis 3 C-Atomen, und Cyclohexylenrest, besteht, D gleich oder verschieden ist und jedes für einen Cyclohexylen-, bevorzugt Cyclohexylen-(1,4)-Rest steht und E eine direkte Bindung, einen Alkylenrest von 1 bis 3 C-Atomen oder ein Sauerstoffatom bedeutet, R_1 gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Äthyl-, bevorzugt hiervon Methylgruppe, oder eine Methoxy- oder Äthoxy-, bevorzugt hiervon eine Äthoxygruppe, eine Hydroxy-, Phenylazo-, Carbonsäure-

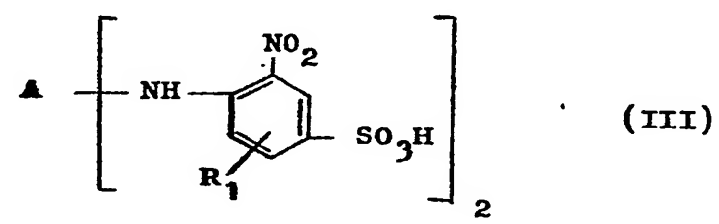
amid-, Sulfonsäureamid-, Acetylamino-, Nitro- oder Sulfonsäuregruppe bedeutet und R_2 gleich oder verschieden ist und jedes R_2 eine Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe, bevorzugt hiervon eine Methyl- oder Methoxygruppe, oder ein Wasserstoffatom darstellt.

Die oben erwähnten Reste R_1 und R_2 können in allen Fällen gleich oder verschieden voneinander sein, ebenso wie die R_1 bzw. R_2 unter sich gleich oder verschieden sein können.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II)



in welcher A, R, R_1 und R_2 eine der obengenannten Bedeutungen haben, wobei R_1 und R_2 gleich oder verschieden voneinander sind, insbesondere bevorzugt hiervon diejenigen Verbindungen, die der Formel (III)



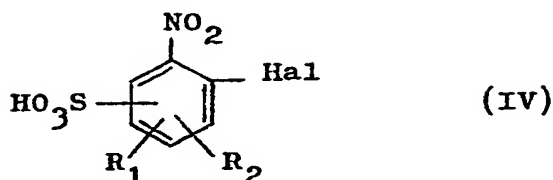
entsprechen, in welcher A und R_1 eine der obengenannten Bedeutungen haben.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) können sowohl in Form der freien Säure als auch als Salze, bevorzugt Alkali- oder Erdalkali- oder Ammoniumsalze, insbesondere als Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, vorliegen und finden auch in einer dieser Formen ihre unten beschriebene Verwendung.

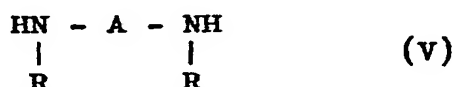
Die neuen Verbindungen der Formel (I) können in erfindungsgemäßer Weise hergestellt werden, indem man insgesamt 2 Mol einer oder

2613425

zweier Verbindungen der Formel (IV)



in welcher R_1 und R_2 die obengenannten Bedeutungen haben und Hal für ein Halogenatom, wie Fluor-, Chlor- oder Bromatom, bevorzugt für ein Chloratom steht, mit 1 Mol eines Diamins der Formel (V)



in welcher A und R die obengenannten Bedeutungen haben, umgesetzt, wobei man die Umsetzung bevorzugt in einem polaren Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser, Methanol, Äthanol, Äthylenglykol, Glycerin, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Diäthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Thiodiglykol, N,N-Dimethylformamid, γ -Butyrolakton, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Tetramethylensulfon oder Dimethylsulfoxyd und bei einer Temperatur zwischen etwa 50 und 150°C, insbesondere 80 bis 120°C und zweckmäßig in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Calciumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Triäthanolamin oder Pyridin, durchführt.

Die neuen Verbindungen besitzen, insbesondere in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, eine gute Wasserlöslichkeit und eignen sich hervorragend als Farbstoffe, insbesondere zum Anfärben von natürlichen, wie Wolle, Seide^{†)} und synthetischen Polyamidfasern, wie Polyamid-6, Polyamid-66, Polyamid-11 oder Polyamid-6/66, oder von Polyurethanfasern und ergeben auf diesen gelbe bis rotstichig-gelbe Färbungen mit sehr guten Lichtechtheiten und Naßechtheiten, wie beispielsweise Wasser-, Wasch-, Meerwasser- und Naßreibechtheit.

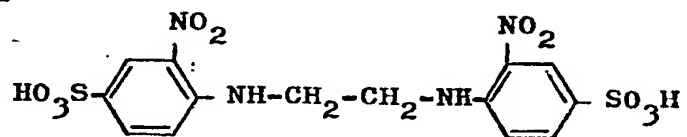
†) und menschliches Haar,

709841/0092

/6

Die Verwendung der neuen Verbindungen als Farbstoffe erfolgt im allgemeinen in wässrigen Färbebädern bei Temperaturen von 60 bis 130°C (in Druckgefäßen) oder durch Klotzen der Fasermaterialien mit entsprechenden Färbeflotten oder durch Drucken und anschließendes Fixieren durch Dämpfen. Die Ausführung solcher Färbeprozesse entspricht den bisher allgemein bekannten und beschriebenen Färbeverfahren zum Färben von den genannten Materialien mit Säurefarbstoffen. Zur Bereitung der wässrigen Färbebäder, Klotzflotten oder Druckpasten kann man die Farbstoffe in Form von Pulvern, die gegebenenfalls Färbereihilfsmittel und/oder Stellmittel enthalten, verwenden.

Gegenüber dem aus der DT-PS 336 629 bekannten Farbstoff der Formel

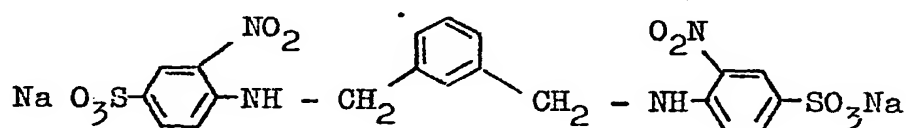


besitzen die neuen Farbstoffe ein wesentlich besseres Ziehvermögen bei pH-Werten zwischen 5 und 7; dies ist deshalb von Bedeutung, da das Färben von synthetischen Polyamidfasern üblicherweise in diesem pH-Bereich erfolgt. Weiterhin sind gegenüber diesem bekannten Farbstoff die verbesserten Naßechtheiten auf Wolle und synthetischen Polyamidfasern hervorzuheben.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf Gewichtsprozent.

Beispiel 1

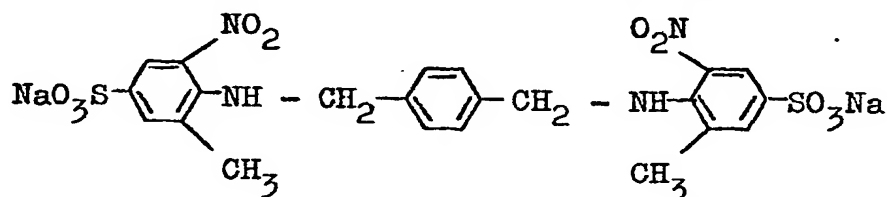
48 Teile 3-Nitro-4-chlor-benzolsulfonsäure, 15 Teile calc. Soda und 13,6 Teile 1,3-Bis-(aminomethyl)-benzol werden in 500 Teile Wasser bei Raumtemperatur eingetragen. Dann wird unter Rückfluß erhitzt und 15 Stunden nachgerührt. Der Ansatz wird heiß über Kieselgur abgesaugt und nach Zugabe von 50 Teilen Kochsalz unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Die ausgefallene gelbe Verbindung der Formel



wird abgesaugt, mit 100 Teilen einer 10 %igen Kochsalzlösung gewaschen und bei 60°C getrocknet. Man erhält 60 Teile dieser Verbindung, die gut wasserlöslich ist und Wolle sowie synthetische Polyamidfasern aus einem kochenden, mit Essigsäure auf pH 5 gestellten Färbebad in einem brillanten Gelb von hoher Farbstärke und ausgezeichneten Nass-echtheiten färbt.

Beispiel 2

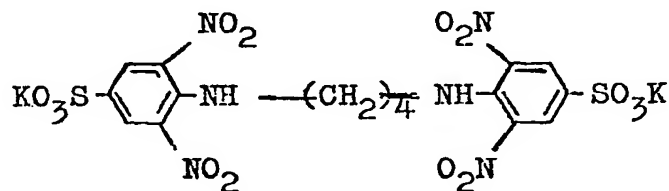
50 Teile 3-Nitro-4-chlor-5-methyl-benzolsulfonsäure, 15 Teile calc. Soda und 13,6 Teile 1,4-Bis-(aminomethyl)-benzol werden in 500 Teile Wasser bei Raumtemperatur eingetragen. Anschließend wird in einem Autoklav unter Einstellung eines Drucks von ca. 3 atü auf 120°C erhitzt und 8 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird auf 90 - 100°C abgekühlt und die Reaktionslösung über Kieselgur abgesaugt. Das Filtrat wird mit 50 Teilen Kochsalz versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kristallin ausgefallene Verbindung der Formel



wird abgesaugt, mit 100 Teilen einer 10 %igen Kochsalzlösung gewaschen und bei 60°C getrocknet. Man erhält 65 Teile dieser Verbindung, die Wolle und synthetische Polyamidfasern in einem brillanten grünstichigen Gelb färbt.

Beispiel 3

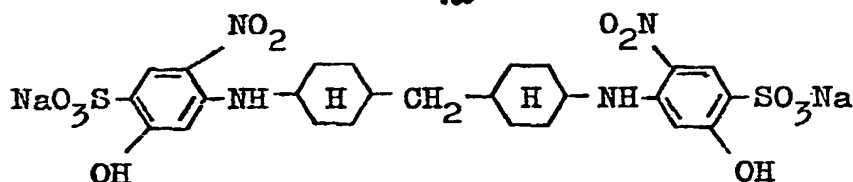
56 Teile 3,5-Dinitro-4-chlor-benzolsulfonsäure werden in 400 Teile Äthanol eingetragen. Nach Zugabe von 20 Teilen Kaliumcarbonat und 9 Teilen 1,4-Diaminobutan wird 6 Stunden unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt, abgesaugt und mit 100 Teilen Äthanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 80 Teile einer gelben Verbindung der Formel



die auf Wolle und synthetischen Polyamidfasern gelbe Färbungen mit hohen Echtheiten liefert.

Beispiel 4

54 Teile 3-Nitro-6-hydroxy-4-chlor-benzolsulfonsäure werden zusammen mit 21,5 Teilen Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan und 10 Teilen Natriumhydroxid in 400 Teile Glykol eingetragen und auf 120°C erhitzt. Nach 5 Stunden wird der Ansatz auf 80°C abgekühlt und auf 500 Teile Wasser gerührt. 50 Teile Kochsalz werden hinzugegeben; nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt, mit 200 Teilen einer 10 %igen Kochsalzlösung gewaschen und bei 60°C getrocknet. Man erhält 60 Teile einer gelben Verbindung der Formel



Dieselbe Verbindung erhält man auch bei Verwendung von Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Triäthanolamin oder Pyridin an Stelle von Natriumhydroxid als säurebindendem Mittel. Außerdem können anstelle von Glykol auch andere Lösungsmittel, wie z.B. Glycerin, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Diäthylenglykolmonomethyläther oder Dimethylformamid verwendet werden.

Weitere erfindungsgemäße Verbindungen werden entsprechend den Angaben der Beisp. 1 bis 4 unter Einsatz der in der folgenden Tabelle genannten Ausgangsverbindungen hergestellt:

Beisp.	Ausg.verbind. der Formel IV	Ausg.verbind. der Formel V	Nuance des erhaltenen Farbstoffs
5		$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	gelb
6		$\text{CH}_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$	gelb
7		$\text{CN} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH} - (\text{CH}_2 - \text{CN})$	gelb

Beisp.

Ausg.verbind.
der Formel IV

Ausg.verbind.
der Formel V

Nuance des
erhaltenen
Farbstoffs

8		$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$	gelb
9		$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}_2$	gelb
10			gelb
11		$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}_2$	orange
12		$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}_2$	gelb

- 14 -
14

2613425

Beisp.

Ausg.verbind.
der Formel IV

Ausg.verbind.
der Formel V

Nuance des
erhaltenen
Farbstoffs

13		$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	gelb
14		$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	gelb
15		$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	gelb
16		$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	gelb
17		$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$	gelb
18			gelb

709841/0092

/12

- 15 -

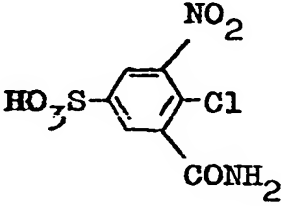
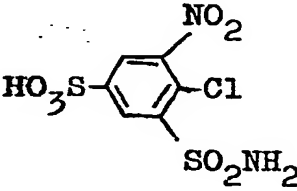
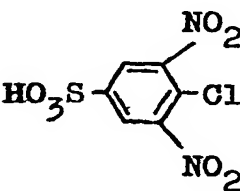
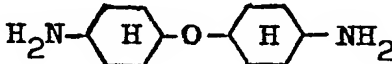
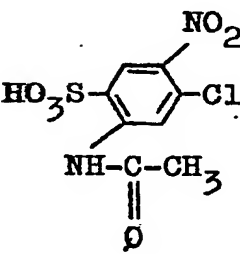
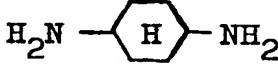
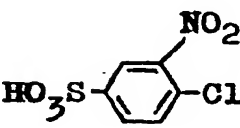
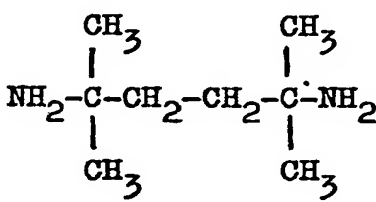
2613425

Beisp.

Ausg.verbind.
der Formel IV

Ausg.verbind.
der Formel V

Nuance des
erhaltenen
Farbstoffs

19		$\text{CH}_3\text{-HN-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-NH-CH}_3$	gelb
20		$\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_8\text{-NH}_2$	gelb
21			gelb
22			gelb
23			gelb

709841/0092

/13